

Exercice I : Thermochimie – Oxyde magnésium		
Questions	Réponses	
1)	$Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow MgO_{(s)}$ <p>Autre réponse acceptée :</p> $Mg_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow MgO_{(s)} + H_{2(g)}$ <p>(dans les conditions de l'exercice, sachant qu'en présence que de l'eau, milieu neutre ou aéré, le processus d'oxydoréduction mettrait en jeu des OH- donc plutôt formation de Mg(OH)<sub>2</sub>)</p>	
2a)	<p><b>Calorimètre</b> : réacteur permettant l'étude d'une réaction par le suivi de la variation de température</p> <p><b>Adiabatique</b> : Réacteur isolé. Pas d'échange thermique avec l'extérieur. <math>Q_{ext} = 0</math></p>	
2b)	<p>Nous étudions des réactions de <b>dissolution</b> en <b>milieu liquide aqueux acidifié</b></p> <p>Accepter oxydo-réduction pour la Réaction R1 (0.25 pt) ; ... mais pas pour R2.</p>	
2c)	<p>Avec <math>Q_{ext} = 0</math>, le bilan s'établit comme suit : <math>Q_{Calo + solution} = -Q_{Réaction}</math>, avec :</p> <p><math>Q_{Calo + solution}</math> = quantité de chaleur échangée par le calorimètre et la solution,</p> <p><math>Q_{Réaction}</math> = quantité de chaleur consommée ou produite par la réaction de dissolution.</p>	
2d)	<p>Réaction R2. <math>Q_{Réaction} + Q_{Calo + solution} = 0</math> Cycle :</p> $\Delta_{R2}H_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} (m_{eau} + m_{solide} + \mu).Cp_{eau}.dT = 0$ <p>A.N. :</p> $-8830 + (100+4,03+60).4,18.(T_f - 298) = 0$ <p><math>T_f = 310,88^\circ K</math>, soit <math>37,8^\circ C</math></p>	
3a)	<p>Cycle de Hess (autre méthode acceptée) :</p> <p>Cas 1 : avec <math>Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow MgO_{(s)}</math> :</p> <p>Bilan : <math>R_{Oxy} = R1 + \text{Enthalpie de formation de l'eau liquide} - R2</math></p> <p>Cas 2 : avec <math>Mg_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow MgO_{(s)} + H_{2(g)}</math> :</p> <p>Cycle + Bilan : <math>R_{Oxy} = R1 - R2</math> (même barème)</p>	
3b)	<p>A.N.</p> <p>Cas 1 : <math>\Delta_{Oxy}H_{298}^0 = -435 - 285 - (-88,3) = -631,7 \text{ KJ.mol}^{-1}</math></p>	

	Cas 2 : $\Delta_{Oxy}H_{298}^0 = -435 - (-88,3) = -346,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$	
3c)	Plusieurs réponses acceptables : Cas 1 : $\Delta_{Oxy}H_{298}^0$ calculée correspond à la variation d'enthalpie de formation Ou Si p constant, alors, cela correspond à la chaleur dégagée par la réaction Cas 2 : Si p constant, alors, cela correspond à la chaleur dégagée par la réaction	

Exercice II : Equilibres chimiques – Oxyde de germanium (13 points)																													
Questions	Réponses																												
A)1)a)	<b>Oui</b> , car variation du nombre de moles de gaz $\Delta_r n_g \neq 0$ La pression va <b>augmenter</b> ( $n_g$ augmente)																												
A)1)b)	$v = N - r - r' + n - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2$ <i>interprétation cohérente à vos échanges avec vos étudiants</i>																												
A)1)c)	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">C(s)</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">+</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">CO<sub>2</sub>(g)</td> <td style="width: 5%; text-align: center;"><math>\rightleftharpoons</math></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">2 CO (g)</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">Totalgaz</td> </tr> <tr> <td>El (n<sub>i</sub>)</td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">1</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td>EF(n<sub>i</sub>)</td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">1-<math>\alpha</math></td> <td></td> <td style="text-align: center;">2 <math>\alpha</math></td> <td style="text-align: center;">1+<math>\alpha</math></td> </tr> <tr> <td>EF(p<sub>i</sub>)</td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;"><math>\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t</math></td> <td></td> <td style="text-align: center;"><math>\frac{2\alpha}{1+\alpha} p_t</math></td> <td style="text-align: center;">p<sub>t</sub></td> </tr> </table> $K^\circ_T = \frac{4\alpha^2 p_t}{1-\alpha^2 p_0}$		C(s)	+	CO <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	2 CO (g)	Totalgaz	El (n <sub>i</sub> )			1		0	1	EF(n <sub>i</sub> )			1- $\alpha$		2 $\alpha$	1+ $\alpha$	EF(p <sub>i</sub> )			$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha} p_t$	p <sub>t</sub>
	C(s)	+	CO <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	2 CO (g)	Totalgaz																							
El (n <sub>i</sub> )			1		0	1																							
EF(n <sub>i</sub> )			1- $\alpha$		2 $\alpha$	1+ $\alpha$																							
EF(p <sub>i</sub> )			$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha} p_t$	p <sub>t</sub>																							
A)2)	<p>K1330 = <b>664</b></p> <p><math>\Delta_r H^\circ_{298} = -2*110,4 - 0 + 393,5 = 172,7 \text{ kJ.mol}^{-1}</math></p> <p><math>\Delta_r S^\circ_{298} = 2*197,7 - 5,8 - 213,7 = 175,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}</math></p> <p><math>\Delta_r G^\circ_{1330} = 172700 - 1330 * 175,9 = -61247 \text{ J.mol}^{-1} = -61,25 \text{ kJ.mol}^{-1}</math></p> <p>Ce qui conduit à une valeur de K = <b>254</b>.</p> <p>Un grand écart entre les deux valeurs à cause de non prise en compte des Cp</p>																												
B)1)a)	<p>Le nombre de moles de gaz varie, donc, à volume constant, la pression varie. Soit p<sub>t,in</sub> la pression initiale, p<sub>t</sub> la pression à l'équilibre ;</p> $p_{t,in} = \frac{n_{t,in} RT}{V} = \frac{10 * 8,314 * 950}{30 * 10^{-3}} * 10^{-5} = \mathbf{26,328 \text{ bar}}$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">2 CO (g)</td> <td style="width: 5%; text-align: center;"><math>\rightleftharpoons</math></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">C(s)</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">+</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">CO<sub>2</sub>(g)</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">Total gaz</td> </tr> <tr> <td>El n<sub>i</sub></td> <td style="text-align: center;">10</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">10</td> </tr> <tr> <td>EF n<sub>i</sub></td> <td style="text-align: center;">10(1-2<math>\alpha</math>)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">10 <math>\alpha</math></td> <td></td> <td style="text-align: center;">10 <math>\alpha</math></td> <td style="text-align: center;">10(1-<math>\alpha</math>)</td> </tr> <tr> <td>EF p<sub>i</sub></td> <td style="text-align: center;"><math>\frac{1-2\alpha}{1-\alpha} p_t</math></td> <td style="text-align: center;">x</td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;"><math>\frac{\alpha}{1-\alpha} p_t</math></td> <td style="text-align: center;"><math>p_t = \frac{10(1-\alpha)}{10} p_{ti} = (1-\alpha)p_{ti}</math></td> </tr> </table> $K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} * p_0 = 1 = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha}}{\left(\frac{1-2\alpha}{1-\alpha}\right)^2 p_t} * p_0 = \frac{\alpha}{(1-2\alpha)^2 p_{ti}} * p_0$ <p>p<sub>0</sub> = 1 bar et p<sub>ti</sub> = 26,328 bar : <math>105,26 \alpha^2 - 106,26 \alpha + 26,315 = 0</math></p> <p>Résolution, choix de la solution acceptable soit <math>\alpha = 0,4357</math></p> <p>n<sub>CO2</sub> = 4,357 mol = n<sub>C</sub> puis n<sub>CO</sub> = 1,286 mol d'où n<sub>t</sub> (gaz) = 5,643 mol</p> <p>d'où p<sub>t</sub> = 14,857 bar et p<sub>CO</sub> = 3,386 bar p<sub>CO2</sub> = p<sub>CO2</sub> = 11,46 bar</p>		2 CO (g)	$\rightleftharpoons$	C(s)	+	CO <sub>2</sub> (g)	Total gaz	El n <sub>i</sub>	10		0		0	10	EF n <sub>i</sub>	10(1-2 $\alpha$ )		10 $\alpha$		10 $\alpha$	10(1- $\alpha$ )	EF p <sub>i</sub>	$\frac{1-2\alpha}{1-\alpha} p_t$	x			$\frac{\alpha}{1-\alpha} p_t$	$p_t = \frac{10(1-\alpha)}{10} p_{ti} = (1-\alpha)p_{ti}$
	2 CO (g)	$\rightleftharpoons$	C(s)	+	CO <sub>2</sub> (g)	Total gaz																							
El n <sub>i</sub>	10		0		0	10																							
EF n <sub>i</sub>	10(1-2 $\alpha$ )		10 $\alpha$		10 $\alpha$	10(1- $\alpha$ )																							
EF p <sub>i</sub>	$\frac{1-2\alpha}{1-\alpha} p_t$	x			$\frac{\alpha}{1-\alpha} p_t$	$p_t = \frac{10(1-\alpha)}{10} p_{ti} = (1-\alpha)p_{ti}$																							

<b>B)1)b</b>	Le nombre de moles d'atomes de C se conserve : $n_{CO} + n_C + n_{CO_2} = 10 = n_{CO} + 2 n_{CO_2}$	
<b>B)2)</b>	$GeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ge_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (c)$	
<b>B)2)a)</b>	$Q_{r,C} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{11,470}{3,388} = 3,38 > K_c \quad Q_{r,C} / K_c > 1 \text{ donc } \Delta_r G_{(direct)} > 0$ <p>réaction impossible dans le sens direct</p>	
<b>B)2)b)</b>	$\nu = N - r - r' + n - \phi = 5 - 2 - 0 + 2 - 4 = 1$ <p>Si on fixe un paramètre, par exemple la température, le système ne peut être à l'équilibre que sous une pression totale donnée et pour des pressions partielles imposées aussi par la valeur de T</p>	
<b>B)2)c)</b>	$\Delta_r H_{298}^0 = -393,5 - (-110,4) - (-255) = -28,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p>Réaction exothermique si T augmente sens indirect (implicitement Cp indep. de T !)</p>	
<b>B)3)</b>	<p>Les deux constantes seront vérifiées à l'équilibre, on aura :</p> $K_b = \frac{p'_{CO_2}}{p'^2_{CO}} \quad K_c = \frac{p'_{CO_2}}{p'_{CO}} \quad \text{donc } K_b = \frac{K_c}{p'_{CO}} \quad \text{et } p'_{CO} = \frac{K_c}{K_b}$ <p><math>p'_{CO} = \underline{0,8 \text{ bar}}</math> et <math>p'_{CO_2} = K_c \cdot p'_{CO} = 0,8 \cdot 0,8 = \underline{0,64 \text{ bar}}</math></p> <p>Le nombre de moles de CO et de CO<sub>2</sub> est dans le rapport de leurs pressions partielles :</p> $\underline{n'_{CO_2} / n'_{CO} = 0,64 / 0,8 = 0,8}$ <p>et comme <math>\underline{n'_{CO} + 2 n'_{CO_2} = 10}</math> avant d'atteindre les conditions de mise en place de l'équilibre (c), alors</p> <p>=&gt; <math>\underline{n'_{CO_2} = 3,076 \text{ moles}}</math> et <math>\underline{n'_{CO} = 3,846 \text{ moles}}</math> ce qui permet de calculer le nombre de mol de gaz <math>\underline{n'_T = 6,922 \text{ moles}}</math> et, connaissant <math>\underline{p \text{ totale } 0,8 + 0,64 = 1,44 \text{ bar}}</math>, d'en déduire le volume</p> $\underline{V' = (6,922 \times 8,314 \times 950) / (1,44 \times 10^5) \times 10^3 = 379,6 \text{ L}}$ <p><b>Autre méthode :</b> Le nombre de moles d'atomes de C se conserve.</p> <p>On a <math>n'_{CO} + n'_C + n'_{CO_2} = n'_{CO} + 2 n'_{CO_2} = 10 = n_{CO} + 2 n_{CO_2}</math> (de l'état précédent).</p> $\frac{p_{CO} V}{RT} + 2 \frac{p_{CO_2} V}{RT} = \frac{p'_{CO} V'}{RT} + 2 \frac{p'_{CO_2} V'}{RT} \quad \text{ou } V(p_{CO} + 2p_{CO_2}) = V'(p'_{CO} + 2p'_{CO_2})$ $\underline{V' = V \frac{(p_{CO} + 2p_{CO_2})}{(p'_{CO} + 2p'_{CO_2})} = 30 \frac{3,39 + 22,94}{0,8 + 1,28} = 379,8 \text{ L}}$ $n'_{CO} = \frac{0,8 \cdot 10^5 \cdot 379,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 950} = \underline{3,845 \text{ mol}} \quad n'_{CO_2} = 3,077 \text{ mol}$	